



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 582 209 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93112111.5**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07C 217/08, C07C 229/12,  
C07C 229/22, C07D 207/44,  
C07D 207/40, C07D 207/26,  
B01F 17/00**

22 Anmeldetag: **29.07.93**

30 Priorität: **03.08.92 DE 4225619**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**09.02.94 Patentblatt 94/06**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB LI NL**

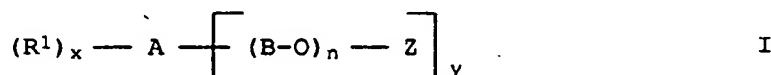
71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-67063 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Ter Maat, Johan Herman Hendrik  
F 2, 8  
D-6800 Mannheim 1(DE)  
Erfinder: Meyer, Marion, Dr.**

**Werderstrasse 20  
D-6800 Mannheim 1(DE)  
Erfinder: Oppenlaender, Knut, Dr.  
Otto-Dill-Strasse 23  
D-6700 Ludwigshafen(DE)  
Erfinder: Zirnstein, Walter  
Ruhweg 13  
D-6905 Schriesheim(DE)  
Erfinder: Denzinger, Walter  
Wormser Landstrasse 65  
D-6720 Speyer(DE)  
Erfinder: Franz, Lothar, Dr.  
Pfalzring 198  
D-6704 Mutterstadt(DE)**

54 Alkoxylierungsprodukte und ihre Verwendung als Dispergatoren.

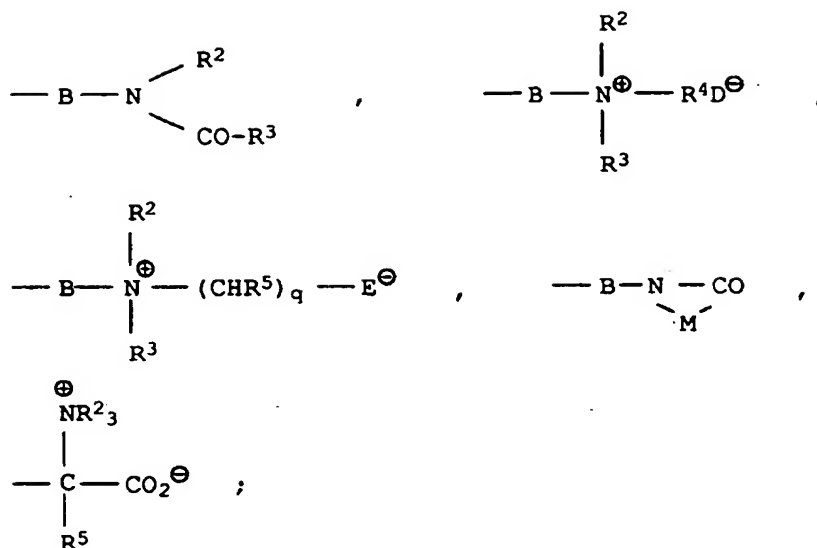
57 Als Dispergatoren geeignete Alkoxylierungsprodukte der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- |   |  |
|---|--|
| A | Sauerstoff oder eine -CO-O-Gruppe, wenn x und y für 1 stehen, oder Stickstoff, wenn x + y = 3 ist, |
| B | Ethyliden oder 1,2-Propyliden;   |
| Z | eine der Gruppen   |

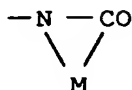
EP 0 582 209 A1



D<sup>o</sup> Formiat, Acetat, Propionat, Hydroxid;

**E<sup>⊖</sup>** Carboxylat, Sulfonat;

M eine Brückengruppierung zur Vervollständigung eines Pyrrolidon-, Succinimid- oder Maleinimidrings als Gruppierung



n 1 bis50;

q 1 bis 4;

$x, y$  1 oder 2 mit der Maßgabe, daß  $x + y \leq 3$  ist;

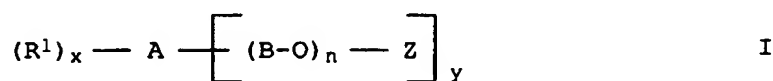
R<sup>1</sup> C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl; wenn A für Sauerstoff steht: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-alkylsubstituiertes Phenyl;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

R<sup>5</sup> Wasserstoff oder Methyl,

ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung für die Dispergierung feinteiliger Feststoffe in fließfähigen Medien und die Alkoxylierungsprodukte enthaltende Zubereitungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, als Dispergatoren geeignete Alkoxylierungsprodukte der allgemeinen Formel I

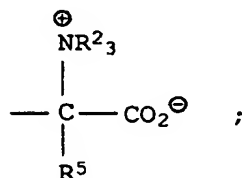
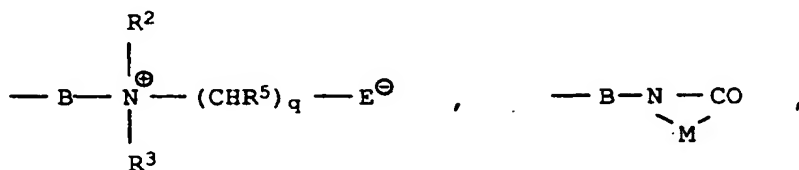
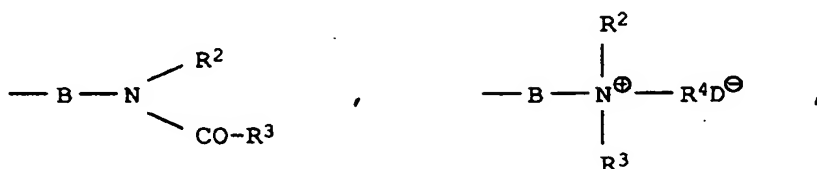


10 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

A Sauerstoff oder eine -CO-O-Gruppe, wenn x und y für 1 stehen, oder Stickstoff, wenn  $x + y = 3$  ist.

B Ethyliden oder 1,2-Propyliden;

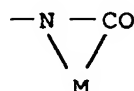
**Z** eine der Gruppen



**D<sup>e</sup>**                Formiat, Acetat, Propionat, Hydroxid;

**E<sup>o</sup>** Carboxylat, Sulfonat;

M eine Brückengruppierung zur Vervollständigung eines Pyrrolidon-, Succinimid- oder Maleinimids als Gruppierung



n 1 bis 50;

q 1 b

$x, y$  1 oder 2 mit der Maßgabe, daß  $x + y \leq 3$  ist;

R<sup>1</sup> C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl; wenn A für Sauerstoff steht: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-alkylsubstituiertes Phenyl;

**R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>**      Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

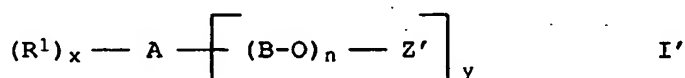
R<sup>5</sup> Wasserstoff oder Methyl.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Alkoxylierungsprodukte I, ihre Verwendung zur Dispergierung feinteiliger Pulver in fließfähigen Medien und weiterhin Zubereitungen, die die Verbindungen I enthalten.

Für eine Vielzahl technischer Verfahren ist es unerlässlich, feinteilige Pulver in stabile Dispersionen zu überführen. Zur Dispergierung in einem Medium, in dem die Pulver nicht löslich sind, werden Dispergatoren verwendet. Da sich die Anforderungen an Dispergatoren durch die große Zahl verschiedener Pulver und möglicher Dispergiermedien stark unterscheiden, sind unwirtschaftliche Einzellösungen für Dispergierprobleme, d.h. ein bestimmter Dispergator für eine spezielle Kombination von Pulver und Dispergiermedium, weit verbreitet.

Aus der GB-A 1 342 746 sind Polyester aus Hydroxycarbonsäuren und deren Verwendung als Dispergatoren für eine Reihe von Pigmenten in organischen Lösungsmitteln bekannt. Für eine Anwendung in Wasser sind diese Dispergatoren aber nicht geeignet.

Weiterhin sind aus der DE-A 40 26 965 gießfähige Formmassen bekannt, die neben sinterbaren Pulvern sowie organischen Lösungsmitteln aus der Reihe der Alkane, Ether, Ester und Ketone Dispergatoren der allgemeinen Formel I' enthalten.



Diese Verbindungen unterscheiden sich in der polaren Endgruppe Z' von den erfindungsgemäßen Verbindungen I.

Z' steht für Wasserstoff, einen Sulfonsäurerest, einen Phosphorsäurerest, eine Carboxylatgruppe, eine Aminogruppe oder eine Amidgruppe mit einer freien Aminokomponente.

Diese Dispergatoren sind für die genannten organischen Dispergiermedien gut geeignet, lassen aber in alkohol- und wasserhaltigen Medien zu wünschen übrig.

Neben einer homogenen Verteilung der Pulver in den Dispersionen soll ein Dispergator weiterhin einen möglichst hohen Füllgrad der Dispersionen mit dem jeweiligen Pulver erlauben, da die Verarbeitung (z.B. durch Mahlen) hochgefüllter Dispersionen in der Regel wirtschaftlicher ist als die niedriger gefüllter, solange die Viskosität bestimmte Grenzen nicht übersteigt.

Es bestand daher die Aufgabe, Verbindungen zu finden, die breite Dispergiereigenschaften bieten, d.h. viele verschiedene Pulver jeweils in verschiedenartigen Medien dispergieren. Weiterhin sollen sie einen hohen Füllgrad ermöglichen bzw. bei konstantem Füllgrad die Herstellung möglichst niedrigviskoser Zubereitungen erlauben.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Alkoxylierungsprodukte gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gefunden sowie die Verwendung von I als Dispergatoren für feinteilige Pulver in fließfähigen Medien. Außerdem wurden Zubereitungen gefunden, die neben feinteiligen Pulvern und fließfähigen Medien eine Verbindung I enthalten.

Im einzelnen haben die Variablen und Gruppierungen folgende Bedeutung:

- |   |  |
|---|--|
| A | vorzugsweise Sauerstoff, daneben eine -CO-O-Gruppe, wenn x und y für 1 stehen; |
|   | weiterhin Stickstoff, wenn $x + y = 3$ ist;                                    |
| B | vorzugsweise Ethyliden, daneben 1,2-Propyliden;                                |
| Z | eine der Gruppen   |



25



35

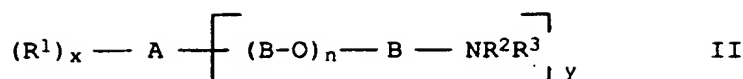
40



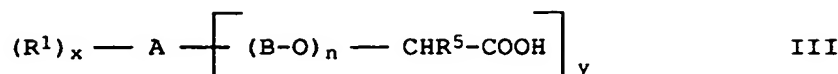
50

55

5



oder oxidierten Alkoxyalkoholen III



aus.

Bedeutet A Sauerstoff, erhält man die Verbindungen II durch Alkoxylierung eines Alkohols  $R^1-OH$  mit einem Alkylenoxid und weitere Aminierung, z.B. nach der Lehre der US-A-3 440 029. Eine vollständige Methylierung am Stickstoffatom ist gewünschtenfalls durch eine Umsetzung mit Ameisensäure und Formaldehyd möglich.

Bedeutet A die  $-CO-O$ -Gruppe, wird die Synthese von II analog zur oben beschriebenen Reaktion mit einer Carbonsäure  $R^1-COOH$  anstelle eines Alkohols durchgeführt.

Steht A für Stickstoff, werden aminierte Fettalkohole, die z.T. im Handel oder nach bekannten Methoden erhältlich sind, alkoxyliert und wie oben beschrieben aminiert. Dabei kann das Stickstoffatom zwei Alkylreste und somit eine Alkylenoxideinheit oder aber einen Alkylrest und zwei Alkylenoxideinheiten tragen.

Die Verbindungen III sind durch Oxidation anstelle einer Aminierung der vorstehend beschriebenen Alkoxyalkohole erhältlich. Teilweise sind sie auch im Handel erhältlich.

In die so gewonnenen Zwischenverbindungen II bzw. III werden durch Folgereaktionen die polaren Endgruppen Z eingeführt.

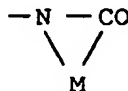
Im einzelnen wird dazu eine Verbindung II, in der mindestens einer der Reste  $R^2$  und  $R^3$  für Wasserstoff steht, in bekannter Weise mit einer Carbonsäure  $R^3-COOH$  zum Amid umgesetzt.

Die Umsetzung einer Verbindung II mit einer  $C_1-C_3$ -Carbonsäure unter weniger drastischen Reaktionsbedingungen als im vorstehenden Fall führt zu  $C_1-C_3$ -Carbonsäuresalzen.

Weiterhin können die Verbindungen II mit Chlorwasserstoffsäure zu den entsprechenden Chloriden umgesetzt werden, welche durch Reaktion mit Silberhydroxid zu Ammoniumhydroxiden umgesetzt werden können.

Erfindungsgemäße Betaine können erhalten werden, wenn eine Verbindung II mit einer  $\omega$ -Chlor- $(C_2-C_4)$ -carbonsäure oder deren Alkalimetallsalz reagiert.

Eine Verbindung II mit endständiger  $NH_2$ -Gruppe kann durch Umsetzung mit  $\gamma$ -Butyrolacton, Bernsteinsäureanhydrid bzw. Maleinsäureanhydrid in eine Verbindung I überführt werden, in der



für eine N-Pyrrolidon-, N-Succinimid- bzw. N-Maleinimidgruppe steht.

Schließlich führt die  $\alpha$ -Halogenierung einer Verbindung III und anschließende Substitution mit Ammoniak oder einem Amin gefolgt von einer Alkylierung am Stickstoff, z.B. mit einem Alkylidid, zu einem Betain, in dem Z für  $-CR^5(N^6 R^2_3)CO_2^{\ominus}$  steht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I finden Verwendung zur Dispergierung feinteiliger Feststoffe in einem fließfähigen Medium.

Derartige Feststoffe sind neben anorganischen und organischen Pigmenten bevorzugt oxidische oder nichtoxidische keramische Pulver und Metallpulver.

Als oxidische Pulver sind u.a.  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  und  $Fe_2O_3$  zu nennen, aber auch Mischoxide wie  $BaTiO_3$ , Aluminiumsilikate, stabilisierte Zirkonoxide und Ferrite.

Als nichtoxidische keramische Pulver kommen u.a.  $SiC$ ,  $Si_3N_4$ ,  $BN$ ,  $AlN$  und  $WC$  in Betracht. Auch Graphit kommt in Betracht.

Beispiele für Metalle sind Fe, Ni, Cr, Mo und das Halbmetall Si.

Feinteilig bedeutet, daß die mittleren Korngrößen im allgemeinen 0,1 bis 50 µm betragen.

Fließfähige Medien umfassen Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur flüssig sind, wie Wasser oder organische Lösungsmittel wie Alkohole, Ether, Etheralkohole, Ester, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Amine, Amide und Nitroverbindungen. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Stoffe verwendet werden.

Weiterhin kommen Stoffe in Betracht, die erst bei höherer Temperatur als Raumtemperatur fließfähig werden, wie Wachse und thermoplastische Polymere, z.B. Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyamide, Polyoxymethylen, Polyethylen und Polyester. Es kommen auch Lösungen von Monomeren oder Polymeren in Betracht.

Aus den oben genannten feinteiligen Feststoffen, den fließfähigen Medien sowie Verbindungen der Formel I sind erfindungsgemäße Zubereitungen erhältlich.

Diese enthalten in der Regel:

- 20 - 99,8 Gew.-% feinteilige Feststoffe,
- 0,1 - 80 Gew.-% fließfähiges Medium und
- 0,1 - 20 Gew.-% Verbindung I, vorzugsweise 0,1-5 Gew.-%.

Weiterhin können die Zubereitungen für die jeweilige Verwendung übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, z.B. Weichmacher, Wasserrückhaltestoffe, Entformungshilfen, UV-Stabilisatoren und Korrosionsinhibitoren.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen erfolgt in an sich bekannter Weise. So hat es sich besonders bewährt, im kleinen Maßstab die Dispergierung mit Ultraschallwellen vorzunehmen, indem Dispergiermedium und Dispergator in einem Ultraschallbad mit dem Feststoff versetzt werden.

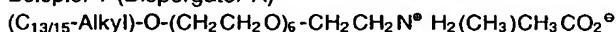
Für größere Ansätze wird man zweckmäßigerweise auf die Vermahlung, z.B. in einer Kugelmühle, zurückgreifen oder Knetter verwenden. Hochgefüllte Kunststoffe können vorteilhaft in einem Extruder hergestellt werden. Dabei können Pulver und Dispergator getrennt oder Granulate aus Pulver, das mit dem Dispergator beschichtet ist, verwendet werden. Die Granulate können durch Vermischen eines Pulvers und Dispergators in einem Lösungsmittel und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels bis zur Trockne hergestellt werden.

Die neuen Verbindungen I erlauben die Dispergierung verschiedener Pulver in polaren, mittelpolaren und schwach polaren Lösungsmitteln. Dabei werden hohe Füllgrade erzielt und die Dispersionen weisen eine relativ niedrige Viskosität bei konstanten Füllgraden auf.

#### Beispiele

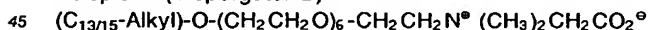
##### 1. Herstellung der Verbindungen I

###### Beispiel 1 (Dispergator A)



Ein ethoxylierter C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Oxoalkohol (Verhältnis von C<sub>13</sub> zu C<sub>15</sub> 2:1) mit einem Ethoxylierungsgrad von 7 wurde mit Methylamin aminiert. Zu 100 g des so erhaltenen Aminierungsproduktes wurden 11,2 g Essigsäure gegeben. Überschüssige Essigsäure wurde bei 80 °C im Vakuum entfernt und es verblieb eine gelbe Flüssigkeit.

###### Beispiel 2 (Dispergator B)

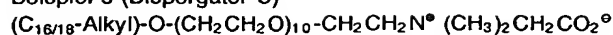


100 g des unter Beispiel 1 hergestellten Aminierungsproduktes wurden mit 43 g konz. Ameisensäure und 16,8 g einer 40 gew.-%igen Formalinlösung 2 h unter Rückflußkühlung erhitzt, neutralisiert, azeotrop mit Toluol destilliert und filtriert.

Das Lösungsmittel wurde entfernt.

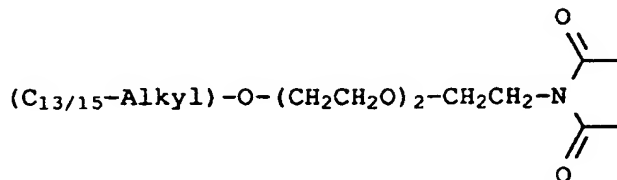
50 g der so erhaltenen schwach gelben Flüssigkeit wurde 5 h mit 13,8 g einer wäßrigen 50 gew.-%igen Lösung des Natriumsalzes der Chloressigsäure unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach Abtrennung des Wassers und Salzes verblieb eine braune viskose Flüssigkeit.

Beispiel 3 (Dispergator C)



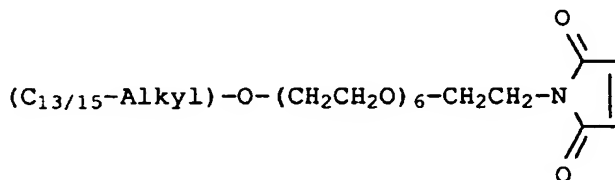
In Analogie zu Beispiel 1 wurde ein ethoxylierter  $C_{16}$ - $C_{18}$ -Fettalkohol (Verhältnis von  $C_{16}$  zu  $C_{18}$  0,5:1) mit einem Ethoxylierungsgrad von 11 mit Methylamin aminiert und analog zu Beispiel 2 methyliert und zum Betain umgesetzt.

Beispiel 4 (Dispergator D)



Ein  $C_{13}$ - $C_{15}$ -Oxoalkohol (Verhältnis von  $C_{13}$  zu  $C_{15}$  2:1) mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 3 wurde mit einem Überschuß Ammoniak aminiert. Zu 100 g des so erhaltenen Aminierungsproduktes wurden 29 g Bernsteinsäureanhydrid gegeben. Bei  $150^\circ\text{C}$  wurde 2 h Wasserstrahlvakuum angelegt. Es wurde eine dunkelbraune Flüssigkeit erhalten.

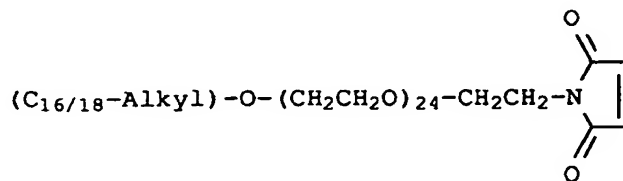
Beispiel 5 (Dispergator E)



Ein ethoxylierter  $C_{13}$ - $C_{15}$ -Fettalkohol (Verhältnis von  $C_{13}$  zu  $C_{15}$  2:1) mit einem Ethoxylierungsgrad von 7 wurde mit Ammoniak aminiert.

100 g der so erhaltenen farblosen Flüssigkeit wurden mit 19 g Maleinsäureanhydrid 2 h auf  $160^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei Wasserstrahlvakuum angelegt wurde. Es wurde eine dunkelbraune Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 6 (Dispergator F)



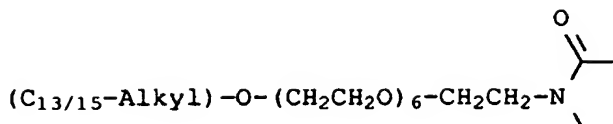
Ein ethoxylierter  $C_{16}$ - $C_{18}$ -Fettalkohol (Verhältnis  $C_{16}$  zu  $C_{18}$  0,5:1) mit einem Ethoxylierungsgrad von 25 wurden mit Ammoniak aminiert.

100 g des so erhaltenen farblosen Waxes wurden mit 7,2 g Maleinsäureanhydrid in Analogie zu Beispiel 5 umgesetzt. Es wurde ein goldbraunes Wachs erhalten.



## Beispiel 7 (Dispergator G)

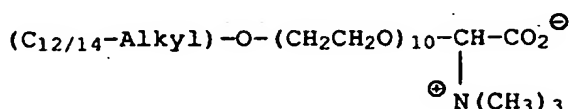
5



10 100 g des Aminierungsproduktes nach Beispiel 5 wurden mit 17 g  $\gamma$ -Butyrolacton 5 h auf 180 °C erhitzt. Es wurde eine hellbraune Flüssigkeit erhalten.

## Beispiel 8 (Dispergator H)

15



20

100 g eines ethoxylierten  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Fettalkohols (Verhältnis  $C_{12}$  zu  $C_{14}$  2:1) mit einem Ethoxylierungsgrad von 10 mit einer endständigen Carboxylgruppe wurde mit 1 g rotem Phosphor und 100 g Brom versetzt. Nach 1 Woche bei 50 °C wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt.

25 Der Rückstand wurde mit 100 ml einer 20 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung versetzt. Nach 4 Tagen wurde das Wasser azeotrop entfernt, filtriert und flüchtige Bestandteile wurden abgezogen. Das Produkt wurde in 200 ml Nitromethan mit 100 g Methyljodid versetzt. Nach 30 min wurden bei 80 °C alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Es verblieb eine hellbraune Paste.

## 2. Hochgefüllte Dispersionen

30

50 ml Lösungsmittel und die unten angegebene Menge Dispergator wurden unter Rühren vorgelegt und portionsweise unter Beschallung im Ultraschallbad mit den unten angegebenen Pulvern versetzt. Die Zugabe wurde abgebrochen, wenn der Ansatz nicht mehr rührbar war.

Als Vergleich wurde ein Dispergator folgender Struktur verwendet:

35  $(C_{13/15}\text{-Alkyl})\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_7\text{-H}$

wobei das Verhältnis  $C_{13}$  zu  $C_{15}$  2:1 betrug. Vom Vergleichsdispergator wurden die gleichen Mengen wie vom erfindungsgemäßen Dispergator eingesetzt.

Je größer die in die Dispersion einarbeitbare Menge Pulver ist, desto wirksamer ist der verwendete Dispergator.

40 Folgende Ansätze wurden gemacht:

Pulver	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Dispergatormenge [g]
ZrO <sub>2</sub> (5 Gew.-% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,3	6
SiC	0,6	3,2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	5
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,7	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	4

45

50

## 2.1 Schwach poläre Lösungsmittel

55

In der Tabelle sind die Pulvermengen angegeben, die in 50 ml Lösungsmittel der angegebenen Dispergatormenge rührbar waren.

Lösungsmittel	Pulver	Dispergator	Pulvermenge [g]	
			erfindungsgemäß	Vergleich
n-Octan	SiC	A	160	155
n-Octan	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	190	150
Toluol	SiC	E	160	70
Toluol	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	E	205	105

## 2.2 Mittelstark polare Lösungsmittel

Lösungsmittel	Pulver	Dispergator	Pulvermenge [g]	
			erfindungsgemäß	Vergleich
Dimethylacetamid	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	E	195	110
THF	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	180	115
Butylacetat	ZrO <sub>2</sub>	E	250	115
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	E	195	65

## 2.3 Polare Lösungsmittel

Lösungsmittel	Pulver	Dispergator	Pulvermenge [g]	
			erfindungsgemäß	Vergleich
Wasser	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	C	145	110
n-Butanol	SiC	E	155	90
	SiC	H	160	90
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	E	195	75
iso-Propanol	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	E	200	160
	SiC	B	150	120
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	E	165	130

## 2.4 Viskositätsmessung

In diesen Versuchen wurden 200 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver der mittleren Korngröße 0,7 µm zu 50 ml Lösungsmittel und 4 g erfindungsgemäßem Dispergator gegeben und durch Rühren im Ultraschallbad dispergiert. Bei einer Schergeschwindigkeit von 1000 s<sup>-1</sup> wurde mit einem Rotationsviskosimeter die Viskosität bestimmt.

Je niedriger bei gleichem Füllgrad der Dispersion die Viskosität ist, desto wirksamer ist der verwendete Dispergator.

Lösungsmittel	Dispergator	Viskosität [mPa·s]	
		erfindungsgemäß	Vergleich
n-Octan	G	33	36
Toluol	E	34	(122 g)*
THF	E	78	(115 g)*
	F	32	(115 g)*
Butylacetat	F	43	(85 g)*
	H	39	(85 g)*

\* nicht rührbar

## 2.5 Viskosität bei Extrusion

Es wurde ein Granulat I aus  $ZrO_2$ -Teilchen, die mit Dispergator E beschichtet waren, hergestellt. Dazu wurden 363 g  $ZrO_2$ -Pulver (stabilisiert mit 5,2 Gew.-%  $Y_2O_3$ ; Korngröße 0,3  $\mu m$ ), 5,45 g Dispergator E und 140 ml n-Octan 2 h bei  $2200 \text{ min}^{-1}$  in einer Rührwerkskugelmühle vermahlen. Die so erhaltene Dispersion wurde bei  $100^\circ C$  im Vakuum zur Trockne eingeeengt.

300 g des Granulates wurde zu 67 g Polyoxymethylen, das bei  $162^\circ C$  in 300 ml Diethylenglykoldimethylether gelöst wurde, gegeben und in ca. 30 s im Vakuum unter Aufschäumen vom Lösungsmittel befreit. Das aufgeschäumte Produkt wurde zerkleinert.

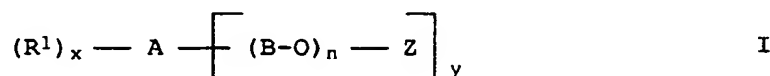
Zur Viskositätsmessung wurde die Zubereitung in einen  $170^\circ C$  heißen Zylinder gegeben und bei konstanter Kolbengeschwindigkeit durch eine auswechselbare Düse extrudiert.

Die Schmelze aus dem Granulat I war durch eine Lochdüse mit 10 Löchern von 70  $\mu m$  Durchmesser noch extrudierbar. Die so erzeugten Fasern erreichten eine Länge von mehreren Metern.

Ein Vergleichsgranulat II (mit dem Vergleichsdispergator in Analogie zu Granulat I hergestellt) war lediglich durch ein Loch von 2 mm Durchmesser extrudierbar.

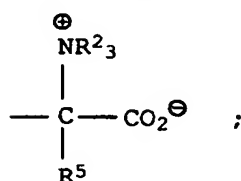
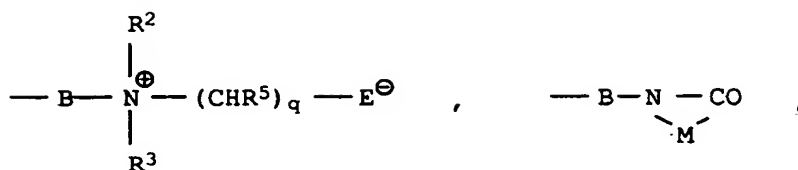
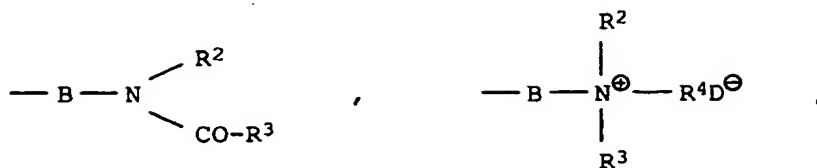
## Patentansprüche

1. Als Dispergatoren geeignete Alkoxylierungsprodukte der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

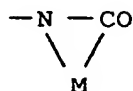
- A Sauerstoff oder eine -CO-O-Gruppe, wenn x und y für 1 stehen, oder Stickstoff, wenn  $x+y = 3$  ist,  
 B Ethylen oder 1,2-Propylen;  
 Z eine der Gruppen



D<sup>9</sup>      Formiat, Acetat, Propionat, Hydroxid;

**E<sup>o</sup>** Carboxylat, Sulfonat;

M eine Brückengruppierung zur Vervollständigung eines Pyrrolidon-, Succinimid- oder Maleinimidrings als Gruppierung



n 1 bis 50;

q 1 bis 4;

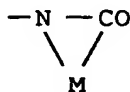
$x, y$  1 oder 2 mit der Maßgabe, daß  $x + y \leq 3$  ist;

R<sup>1</sup> C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl; wenn A für Sauerstoff steht: C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-alkylsubstituiertes Phenyl;

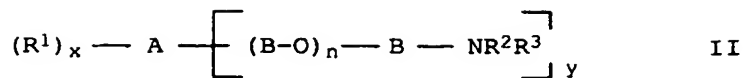
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

R<sup>5</sup> Wasserstoff oder Methyl.

2. Alkoxylierungsprodukte nach Anspruch 1, in denen B für einen Ethyldenrest steht.
3. Alkoxylierungsprodukte nach Anspruch 1 oder 2 mit einem N-Pyrrolidon-, N-Succinimid oder N-Maleinimidring als Gruppe

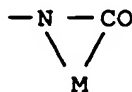


4. Alkoxylierungsprodukte nach Anspruch 1 oder 2, in denen Z für den Rest  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}\text{R}^2\text{R}^3-\text{CH}_2-\text{CO}_2^{\ominus}$  steht.
5. Verfahren zur Herstellung der Alkoxylierungsprodukte I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man aminierte Alkoxyalkohole der allgemeinen Formel II

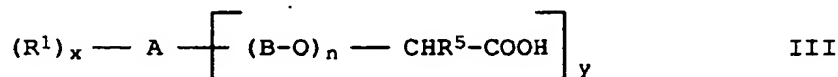


in an sich bekannter Weise

- für den Fall, daß mindestens einer der Reste  $R^2$  und  $R^3$  für Wasserstoff steht, mit einer Carbonsäure oder ihren funktionellen Derivaten zu einem Amid,
- mit einer  $C_1$ - $C_3$ -Carbonsäure zum entsprechenden Carbonsäuresalz,
- mit Chlorwasserstoffsäure zum Ammoniumchlorid und dann mit Silberhydroxid zum Ammoniumhydroxid umsetzt,
- mit einer  $\omega$ -Chlor- $C_2$ - $C_4$ -carbonsäure oder deren Alkalimetallsalz zu einem Betain umsetzt,
- für den Fall, daß  $R^2$  und  $R^3$  für Wasserstoff stehen, mit  $\gamma$ -Butyrolacton, Bernsteinsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid zu Verbindungen umsetzt, in denen



für eine N-Pyrrolidon-, N-Succinimid- oder N-Maleinimidgruppe steht, oder daß man endständig oxidierte Alkoxyalkohole der allgemeinen Formel III



in an sich bekannter Weise  $\alpha$ -halogeniert und das Halogenatom durch eine Aminogruppe substituiert, so daß die Gruppe  $-CR^5(N^R R^2_3)CO_2^R$  für Z steht.

6. Verwendung der Alkoxylierungsprodukte I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Dispergierung feinteiliger Feststoffe in einem fließfähigen Medium.
7. Zubereitungen, die neben feinteiligen Feststoffen und fließfähigen Medien Alkoxylierungsprodukte I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 enthalten.
8. Zubereitungen nach Anspruch 7, in denen der Feststoff ein Metallpulver, ein oxidisches oder nichtoxidisches keramisches Pulver ist.
9. Zubereitungen nach Anspruch 7 oder 8, in denen das fließfähige Medium ein Lösungsmittel und/oder ein thermoplastischer Kunststoff ist.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 11 2111

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 182 669 (ATLANTIC RICHFIELD COMPANY) * das ganze Dokument * ---	1,2,4,6	C07C217/08 C07C229/12 C07C229/22 C07D207/44 C07D207/40 C07D207/26 B01F17/00
X	US-A-4 958 032 (O'LENICK, JR.) * das ganze Dokument * ---	1,3,4,6	
X	EP-A-0 107 089 (PPG INDUSTRIES) * Ansprüche; Beispiele 1-3 * ---	1	
X	US-A-2 189 397 (HARRIS) * Seite 4, Spalte 2, Zeile 36 - Seite 5, Spalte 1, Zeile 25 * * Seite 1, Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 35 * ---	1,2,6	
X	GB-A-1 087 415 (MARCHON PRODUCTS LTD.) * Ansprüche; Beispiele * ---	1,2,4,6	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 22, 2. Dezember 1985, Columbus, Ohio, US; abstract no. 179981r, TOHO CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. 'Amphoteric surface-active betaine compounds' Seite 100 ;Spalte 2 ; * Zusammenfassung * & JP-A-6 089 458 (TOHO CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.) ---	1,2,4,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)  C07C C07D
A	US-A-2 828 316 (PACINI ET. AL.) * das ganze Dokument * ---	1,2	
A	US-A-2 170 111 (BRUSON) * Ansprüche; Beispiele * ---	1,2,4,6	
A	DE-A-3 618 517 (LION CORPORATION) * Ansprüche; Beispiele * -----	1,2,6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemet DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19 OKTOBER 1993	Prüfer HELPS I.M.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			